

Міністерство освіти, науки України
Житомирський державний університет імені Івана Франка
Кафедра фізики

***Дослідження енергетичного спектру точкових дефектів
в кристалах дифосфіду цинку-германію***

Дипломна робота
Студентки 52 групи
Фізико-математичного факультету
Мажидової Заріни Олімжонівни
(спец. «Фізика і математика»)

Науковий керівник:
Кандидат фізико-математичних наук,
Доцент кафедри фізики
Гришук Віктор Валентинович

Житомир-2017 рік

ЗМІСТ

I. ВСТУП	2-4
II. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА	
2.1. Основні теоретичні уявлення.....	5-14
2.2. Електричні та фотоелектричні властивості.....	14-20
2.3. Оптичні властивості кристалів ZnGeP_2	20-26
III. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	
3.1. Спектри домішкового поглинання кристалів дифосфіду цинку-германію, визначення енергії іонізації та можлива природа деяких глибоких центрів.....	27-33
3.2. Спектри випромінювання вихідних та термооброблених кристалів дифосфіду цинку-германію та випромінювальна рекомбінація в легованих зразках.....	33-43
ВИСНОВКИ.....	44
ЛІТЕРАТУРА	45

ВСТУП

Розвиток мікроелектроніки та оптоелектроніки висуває все нові вимоги до властивостей використовуваних промисловістю матеріалів. Поряд з широким застосуванням елементарних напівпровідників, таких як германій, кремній, бінарних сполук типу A^2B^6 , A^3B^5 та твердих розчинів на їх основі, все частіше звертають увагу на себе сполуки більш складного складу, в тому числі $A^2B^4C_2^5$. Тому, розширення кола напівпровідникових речовин, володіючих необхідним для практичних цілей набором параметрів, являється однією із актуальних задач фізики напівпровідників.

Розглянуті нами сполуки типу $A^2B^4C_2^5$, ближні електронні, хімічні та кристалохімічні аналоги подвійних сполук A^3B^5 , володіють специфічними властивостями. Ширина забороненої зони в них може або зберігати той же порядок величини, що і в подвійних аналогах, або бути менше.

Широкозонні напівпровідникові фосфіди $A^2B^4C_2^5$ представляють собою матеріали, перспективні для практичного застосування як елементи нелінійної оптики. Однак будь-яка можливість практичного застосування сполук, в значній мірі, залежить від рішення технологічних проблем і потребує детального дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Актуальність теми. Практичне застосування напівпровідникового матеріала пов'язане з ціленаправленою зміною властивостей конкретної сполуки. Рішення цієї задачі зводиться до дослідження порушення ідеальності кристалічної решітки. Проблема дослідження дефектів структури потрійних сполук ускладнюється тим, що у формуванні фізіологічних властивостей останніх велику роль відіграють специфічні дефекти структури, до яких відносять розпорядкування та нестехіометрію. Очевидно, що у випадку потрійних сполук число можливих варіантів розпорядкування помітно зростає проти бінарних напівпровідників. Взаємодія домішкових атомів з власними дефектами решітки буде ще більше ускладнювати картину.

Оскільки багато властивостей обумовлені структурною недосконалістю, то досить актуальним являється вивчення впливу власних дефектів кристалічної решітки на оптичні властивості досліджуваного матеріалу.

Об'єктом дослідження був обраний представник групи $A^2B^4C_2^5$ – дифосфід цинку-германію, границі практичного застосування якого поки окреслені недостатньо чітко через труднощі управління його фізіологічними властивостями, викликаних незначною їх вивченістю. Слід відмітити, що практичне застосування дифосфиду цинку-германію залежить від решітки технологічних проблем, а саме, від вирощування відносно ідеальних монокристалів. Ця **проблема** не може бути розв'язана без детального дослідження впливу методів вирощування на фізіологічні властивості. Комплексне дослідження фізичних властивостей і технології отримання також слугує виявленню можливостей ціленаправленої зміни його фізичних властивостей з наступним практичним застосуванням.

Предметом дослідження є однофотонне поглинання та встановлення природи точкових дефектів в кристалах.

Мета роботи. Вивчення енергетичного спектру дефектів в монокристалах $ZnGeP_2$ потребує проведення комплексу фізичних досліджень. Для їх виконання необхідна наявність вихідних, термооброблених та легованих зразків, вирощених різними методами. Тому метою справжньої роботи являється:

- дослідження зонної структури і вплив методів отримання кристалів на значення величини ширини забороненої зони;
- дослідження локальних рівнів, що проявляються у спектрах домішкового поглинання;
- в'яснення механізму та каналів впромінювальної рекомбінації;
- ідентифікація енергетичних рівнів у забороненій зоні дифосфиду цинку-германію та обговорення їх природи.

Наукова новизна.

- встановлено, що значення ширини забороненої зони в дифосфіді цинку-германію залежить від методів вирощування кристалів;
- встановлено, що спектри довгохвильового поглинання обумовлені власними дефектами і неконтролюючими домішками;
- отримані спектри випромінювальної рекомбінації в інтервалі температур (4,2 - 300) К, обговорена природа смуг в спектрах люмінесценції, вияснена можливість ціленаправленої зміни люмінесцентних властивостей кристалів дифосфіду цинку-германію термообробкою або легуванням;
- проведена ідентифікація енергетичних рівнів у забороненій зоні дифосфіду цинку-германію, для деяких центрів обговорена їх природа.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

2.1. Основні теоретичні уявлення

Потрійні алмазоподібні сполуки $A^2B^4C_2^5$, до яких належить дифосфід цинку-германію, являються найближчими ізоелектронними аналогами елементарних напівпровідників A^4 та бінарних A^3B^5 . Електронна і кристалохімічна аналогія напівпровідників A^3B^5 та $A^2B^4C_2^5$ зумовлює сукупність характеру хімічного зв'язку та картини енергетичних зон, що призводить до схожості фундаментальних властивостей цих класів сполучення. Проте, наряду зі схожістю сполучень $A^2B^4C_2^5$ та їх бінарних аналогів, мають місце і суттєві відмінності, зв'язані з відмінностями їх структури та симетрії кристалічної решітки. Решітка сполучень $A^2B^4C_2^5$ зі структурою халькопірита (рис. 1.1 – а) може бути отримана із решітки сполучень A^3B^5 зі структурою сфалериту шляхом заміни двох атомів третьої групи на атоми другої A^2 та четвертої B^4 груп періодичної системи Менделєєва. При статистичному розміщенні атомів A^2 та B^4 в катіонній підрешітці зв'язок володіє структурою сфалериту, упорядкування атомів A^2 та B^4 приводить до структури халькопірита, якій відповідає просторова група A^2 та D_{2d}^{12} .

Ускладнення складу та упорядкування катіонів в металічній підрешітці призводить до подвоєння періоду вздовж однієї із чотирьох осей та до переходу від кубічної симетрії, якою володіє елементарна решітка більшості зв'язків A^3B^5 , до тетрагональної. Більш низька симетрія решітки халькопірита відображається на структурі зонного спектру взаємозв'язків $A^2B^4C_2^5$, якісні особливості якого були встановлені засобами теоретико-групового аналізу. В роботі [1] досліджена топологічна структура зонного спектру співвідношення сумісності груп симетрії сфалериту та халькопіриту, а також закон дисперсії $E(k)$ в області найбільш симетричних точок зони Бріллюена. На рис. 1.1 – б – показано взаємне розміщення зони Бріллюена сфалериту та халькопіриту.

Оскільки зона Бріллюена сфалериту в чотири рази перевищує зону Бріллюена, то кожній точці зони Бріллюена халькопіриту відповідає 4 еквівалентні точки, що відрізняються на вектор зворотної решітки халькопіриту), які лежать в зоні Бріллюена сфалериту. В таблиці 1 наведений приклад відповідності між найбільш симетричними точками зони Бріллюена решіток сфалериту та халькопіриту [1].

Таблиця 1

Порівняння зонної структури халькопіриту та сфалериту	
Симетричні точки зони Бріллюена халькопіриту	Симетричні точки зони Бріллюена сфалериту, еквівалентні таким же точкам халькопіриту
$\Gamma (0\ 0\ 0)$	$\Gamma (0\ 0\ 0)$, $W (2\pi/a\ 0\ \pi/a)$, $X (0\ 0\ 2\pi/a)$, $W (0\ 2\pi/a\ \pi/a)$
$T (0\ 0\ \pi/a)$	$X (2\pi/a\ 0\ 0)$, $X (0\ 2\pi/a\ 0)$, $\Delta (0\ 0\ \pi/a)$, $\Delta (0\ 0\ -\pi/a)$
$N (\pi/a\ \pi/a\ 0)$	$L (\pi/a - \pi/a -\pi/a)$, $L (-\pi/a\ \pi/a -\pi/a)$, $\Sigma (\pi/a\ \pi/a\ 0)$, $\Sigma (-\pi/a -\pi/a\ 0)$

Кількісна інформація про енергетичний спектр сполучень $A^2B^4C_2^5$ отримана із залученням теорії збурень і за методом псевдо потенціалу. Закон дисперсії може бути отриманий розв'язком рівняння Шредінгера:

$$-\Delta + V(r) \Psi_{nk} = E_n \Psi_{nk} \quad 1.1$$

де $V(r)$ - самоузгоджений внутрішньо кристалічний потенціал, створений іонами та всіма електронами системи. Виникає проблема цього внутрішньо кристалічного потенціалу, котрий повинен володіти симетрією кристалічної решітки. Ефективний потенціал конструюється як сума потенціалів атомів, що входять до розглядуваного сполучення. Згідно, потенціал для сполучень

$A^2B^4C_2^5$ представимо у вигляді суми двох частин: симетричної та антисиметричної відносно перестановок атомів 2 і 4 груп:

$$V_r = V_c r + V_a r \quad (1.2)$$

$$V_c r = \frac{1}{2} \underset{1 \text{ подр.}}{V_{2,4} + V_{4,2}} + \underset{2 \text{ подр.}}{V_5}$$

$$V_a r = \frac{1}{2} \underset{1 \text{ подр.}}{V_{2,4} - V_{4,2}} \quad (1.3)$$

Тут V_5 – потенціал, що приписується атому 5 групи, $V_{2,4}$ – потенціали, приписувані атомам 2 і 4 груп, які розташовані у вузлах першої підрешітки в потрібному порядку. Потенціал $V_c r$ володіє всією симетрією решітки сфалериту, а $V_a r$ – симетрією решітки халькопіриту.

Дослідження показали, що відмінності в структурах енергетичних зон потрійного з'єднання і його найближчого аналогу викликані наступними причинами:

1. Різноманітними симетричними частинами кристалічного потенціалу в цих сполуках;
2. Стисненням кристалічної решітки вздовж осі C в сполуці $A^2B^4C_2^5$;
3. Існуванням антисиметричної частини кристалічного потенціалу, обумовленій присутністю двох сортів катіонів в сполуці $A^2B^4C_2^5$.

Згідно якісному аналізу і теоретичним розрахункам, основні кількісні зміни в енергетичному спектрі при переході від сполуки A^3B^5 до його трійного аналогу зв'язані із симетричною частиною кристалічного потенціалу. Проте, при врахуванні тільки цієї частини потенціалу зонна структура залишається якісно тою ж.

Тетрагональне стиснення кристалічної решітки вздовж осі C, знижуючи симетрію решітки, призводить до розчеплення деяких енергетичних рівнів.

Для більшості кристалів з решіткою халькопіриту, що володіють малим тетрагональним стисненням, ці розщеплення менші 0,2 еВ.

Антисиметрична частина кристалічного потенціалу, обумовлена різницею псевдопотенціалів двох катіонів, знижує трансляційну симетрію і приводить до перебудови зони Бріллюена. Зменшення зони Бріллюена у халькопіриті в порівнянні зі сфалеритом викликає збільшення числа енергетичних зон та перетворення деяких непрямих переходів у прямі. Крім того, виникає додаткове розщеплення деяких енергетичних рівнів. Антисиметрична частина кристалічного потенціалу вносить в структуру зон якісні зміни, але будучи малою в порівнянні зі симетричною частиною, вона призводить до змін лише порядку 0,2 еВ.

Теоретичні розрахунки передбачили два якісно різних типи енергетичної структури сполук $A^2B^4C_2^5$: перший тип відповідає прямо зонним напівпровідникам A^3B^5 , другий тип – напівпровідникам A^3B^5 з непрямыми оптичними переходами. Приклади теоретичних розрахунків для $ZnGeAs_2$ (аналог $GaAs$) та $ZnGeP_2$ (аналог GaP), проведених за методом псевдопотенціалу без урахування спін-орбітальної взаємодії.

Структури валентної зони сполук $A^2B^4C_2^5$ дуже схожі. Вершина валентної зони сполук $A^2B^4C_2^5$ розташована в точці Γ та володіє симетрією Γ_4 . Двічі вироджений рівень Γ_5 відстає від Γ_4 на величину кристалічного розщеплення $\Delta_{кр.}$, виникаючого внаслідок відмінності внутрішньо кристалічного поля сфалериту і халькопіриту та корелюючого зі ступенем тетрагонального стиску. Валентні зони Γ_4 та Γ_5 відбуваються з трьократного рівня Γ_{15} сфалериту.

Дно зони провідності кристалів $ZnGeP_2$ складається з двох конкуруючих, сильно анізотропних мінімумів Γ_3 та $T_1 + T_2$. Мінімум Γ_3 виникає з точки $X_1(0\ 0\ \frac{2\pi}{a})$ у сфалериті. Ефективні маси ізотропні відносно тетрагональної осі С халькопіриту $m_{||c} \Gamma_3 > m_{\perp c} \Gamma_3$.

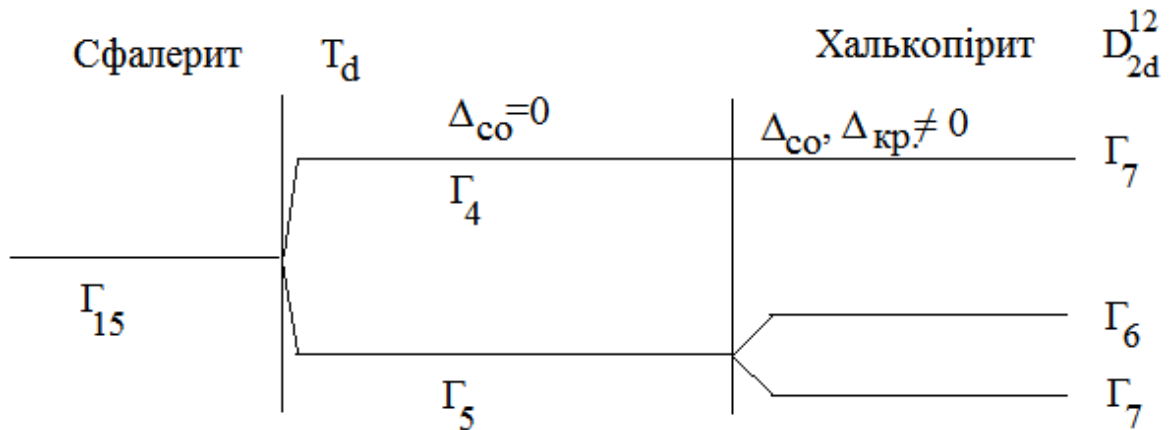
Мінімум $T_1 + T_2$ відповідає мінімумам $X_1(\frac{2\pi}{a} 0 0)$ і $X_1(0 \frac{2\pi}{a} 0)$ у сфалериті; причому тут реалізується протилежна анізотропія ефективних мас: $m_{||c} T_1 + T_2 > m_{\perp c} T_1 + T_2$.

Якщо енергетичний рівень Γ_3 являється найнижчою зоною провідності, має місце той цікавий випадок, коли потрійні сполуки володіють прямою забороненою зоною, в той час як його бінарний аналог є непрямо зонним матеріалом. Ці переходи, які були заборонені у бінарному аналізі, класифікуються як «псевдопрямі», оскільки вони проявляють властивості прямих до тих пір, поки псевдо матеріали двох катіонів у потрійній сполуці відмінні. Якщо ж псевдо потенціали двох різних катіонів достатньо близькі, оптичні та електричні властивості потрійної сполуки поблизу мінімальних переходів не відрізнятимуться від властивостей, спостережених для кристалів з непрямою зоною, навіть якщо мінімальні оптичні переходи являються, в принципі, прямими.

Для пояснення властивостей кристалів зі структурою халькопіриту була запропонована модель, що дозволяє оцінити знаки та величини розщеплень валентних зон. Хопфілд запропонував матрицю гамільтона, що описує розщеплення p – рівнів в майже кубічному кристалі зі структурою вюрцита, враховуючи як ефект не кубічного кристалічного поля, так і спин-орбітальної взаємодії.

Модель Хопфілда розглядає розщеплення під дією кристалічного поля $\Delta_{кр.}$ у вюрциті як еквівалентне розщепленню, що виконується одноосьовим стисненням кристалу з решіткою сфалериту. Указавши на формальну побудову гамільтоніанів деформацій, описуючих тригональне стиснення в сфалериті та тетрагональне стиснення в халькопіриті, автори розповсюдили квазікубічну модель на випадок кристалів з решіткою халькопіриту. На мал. 1.3 показана відповідна експериментальним спостереженням електровідбиття в $A^2B^4C_2^5$ картина тричі виродженого рівня Γ_{15} сфалериту розщеплення в

умовах одночасної дії збуджень, накладаючих в халькопїриті спін-орбітальною взаємодією і одноосьовим кристалічним полем.



Згідно прийнятої моделі, енергія рівнів Γ_7 відносно рівня Γ_6 валентної зони халькопїриту визначається:

$$E_{1,2} = -\frac{1}{2} \Delta_{CO} + \Delta_{кр.} \pm \sqrt{\Delta_{CO} + \Delta_{кр.}}^2 - \frac{8}{3} \Delta_{CO} \Delta_{кр.} \quad (1.4)$$

Тут Δ_{CO} – спін-орбітальне розщеплення валентної зони в кубічному полі, а $\Delta_{кр.}$ – розщеплення валентної зони внутрішньо кристалічним полем за відсутності спін-орбітальної взаємодії. Розщепленню $\Delta_{CO}, \Delta_{кр.}$ приписують знак «плюс», якщо воно понижає виродження р – рівнів Γ_{15} таким чином, що двічі вироджений рівень розташовується по енергії над невиродженим.

Хоча положення атомів в халькопїриті майже ідентичні положенням у сфалериті, в наявності три вклади в некубічний потенціал:

- 1) присутність у катіонній підрешітці двох сортів атомів, упорядкування яких відносно один одного приводить до подвоєння елементарної комірки вздовж оптичної осі;
- 2) зміщення аніонних вузлів із позицій $1/4, 1/4, 1/4$;
- 3) стиснення решітки халькопїриту вздовж осі С.

Теоретичні оцінки, основані на теорії збурень, показують, що перші два вклади в некубічний потенціал створюють мале позитивне розщеплення

валентних зон (Γ_5 над Γ_4), обумовлене кристалічним полем, тоді як третій вклад приводить до від'ємного розщеплення (Γ_4 над Γ_5). На цій підставі зроблений висновок, що кристалічне розщеплення $\Delta_{\text{кр.}}$ валентних зон в кристалах $A^2B^4C_2^5$, в тому числі і в ZnGeP_2 , в основному визначається некубічним потенціалом, пов'язаним з природнім стисненням решітки вздовж осі C .

Кристалічне розщеплення, обумовлене тетрагональним стисненням, можна оцінити, розглядаючи потрійне з'єднання як деформовану модифікацію його бінарного аналога, в якому деформація вздовж напрямку $[001]$ досягає величини тетрагонального стиску, властивому потрійному з'єднанню. Якщо використовувати відомий деформуючий потенціал сполуки A^3B^5 , описуючий розщеплення під дією одноосьового стиску, і постійні решітки відповідаючого йому потрійного аналогу, то кристалічне розщеплення валентних зон напівпровідника $A^2B^4C_2^5$ може бути із відношення:

$$\Delta_{\text{кр.}} = \frac{3}{2} b \left(2 - \frac{c}{a} \right) \quad 1.5$$

Де b – деформуючий потенціал валентної зони сполуки A^3B^5 .

Спін-орбітальні розщеплення валентних зон, спостережуваних у сполуках $A^2B^4C_2^5$, у всіх випадках близькі до відповідних значенням, зафіксованих у бінарних аналогах. Наприклад, $\Delta_{\text{CO}} \text{ZnGeP}_2 = 0,09 \text{ eV}$, що можна прирівняти з $\Delta_{\text{CO}} \text{GaP} = 0,10 \text{ eV}$.

Параметри валентної зони ZnGeP_2 , розраховані по відношенню (1.5) з підстановкою експериментально спостережуваних розщеплень $E_{1,2}$ дані в таблиці 2, там само приводяться значення $\Delta_{\text{кр.}}$ і Δ_{CO} , отримані із залученням теорії псевдопотенціалу.

Таблиця 2

Енергія піків А, В, С в спектрах електровідбиття та величини кристалічного ($\Delta_{кр.}$) і спін-орбітального (Δ_{CO}) розщеплень валентної зони $ZnGeP_2$ при $T = 300K$.

Енергія, еВ			$\Delta_{кр.}$, еВ		Δ_{CO} , ЕВ	
А	В	С	Експер	Теорія	Експер.	Теорія
2,34	2,40	2,48	0,08	0,05	0,11	0,09

Хороше співпадання параметрів валентної зони кристалів $ZnGeP_2$, отримуваних згідно квазікубічної моделі, і з застосуванням більш складних розрахунків, а також близькість значень Δ_{CO} в $ZnGeP_2$ і GaP підтверджує справедливність допущення того, що верхні валентні зони в $ZnGeP_2$ можна розглядати як ті ж самі зони в GaP , якби останній був стиснутий до таких пір, що в ньому були б досягнуті ті ж спотворення параметрів решітки, як і в потрібному сполученні.

Дана теорія енергетичної зонної структури поблизу $k = 0$ для випадку потрібних сполук з решіткою халькопіриту, яка дозволила описати спостережувані експериментально розщеплення валентної зони при $k = 0$. В квадратичному наближенні по k зона провідності та валентні зони визначаються відношеннями:

$$\begin{aligned}
 E_c &= E_g + E_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{k_z p^2 (E_g + E_1 + \frac{2\Delta_{CO}}{3})}{E_g + E_1 - E_2} + \frac{(k_x^2 + k_y^2) p^2}{E_g + E_1} \times \\
 &\times \left(1 - \frac{(\frac{2\Delta_{CO}}{3})(E_g + E_1 + \Delta_{кр.})}{E_g(E_g + E_1 - E_2)} \right) \\
 E_{v_1} &= E_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{k_z p^2 (E_1 + \frac{2\Delta_{CO}}{3})}{E_g(E_1 - E_2)} + \frac{(k_x^2 + k_y^2) p^2 (E_1 + \Delta_{кр.}) \Delta_{CO}}{3E_1 E_g (E_1 - E_2)} \quad (1.6)
 \end{aligned}$$

$$E_{v_2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{2} \frac{(k_x^2 + k_y^2) p^2}{E_g + E_1}$$

$$E_{v_3} = E_2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{k_z^2 p^2 (E_2 + \frac{2\Delta_{CO}}{3})}{(E_1 - E_2)(E_g + E_1 - E_2)} - \frac{(k_x^2 + k_y^2) p^2 (E_2 + \Delta_{кр.}) \Delta_{CO}}{3E_2(E_g + E_1 - E_2)(E_1 - E_2)}$$

Тут E_c – енергія провідності відносно валентної зони Γ_6 , E_1 і E_2 визначаються рівнянням (1.4), причому E_1 – представляє енергію верхньої валентної зони, а ширина забороненої зони $E_g = E_c - E_1$ ($k = 0$).

Рівняння (1.6) дають енергетичні розщеплення та ефективні маси чотирьох зон без урахування впливу вище лежачих зон. Матричний елемент взаємодії зони провідності з валентної зони для всіх сполук A^3B^5 , згідно теорії Кейна, майже однаковий, і в межах 20% похибки складає:

$$p^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \times (20 \text{ eV}) \quad (1.7)$$

Поблизу $k = 0$ енергетичні зони мають вигляд:

$$E = E_0 \pm \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{m_T} + \frac{k_z^2}{m_L} \right) \quad (1.8)$$

де знаки «+» і «-» відносяться до зони провідності та до валентної зони, відповідно. В рівнянні (1.8) через m_T і m_L позначені поперечна і поздовжня ефективні маси. Ними можна скористатися для визначення ефективної маси щільності станів m_d :

$$m_d^3 = m_L m_T^2 \quad (1.9)$$

і ефективної маси провідності m_G :

$$\frac{1}{m_G} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_L} + \frac{2}{m_T} \right) \quad (1.10)$$

В таблиці 3 наведені по теорії для $ZnGeP_2$. Розрахунок проводився із залученням параметрів валентної зони, представлених у таблиці 3, в

припущенні, що в силу кристалохімічної близькості GaP і ZnGeP₂ величина P^2 , визначена рівнянням (1.7) для бінарних сполук, може бути використана і для потрібних.

Таблиця 3

Розраховані та експериментальні значення ефективних мас в зоні провідності і у валентній зоні кристалів ZnGeP₂. (в одиницях маси вільного електрона).

	m_T	m_L	m_d	m_G	m_n^*
c	0,108	0,105	0,11	0,11	
v_1	(-1,8)	0,15	0,79	0,39	
v_2	0,32	-	-	-	0,5
v_3	0,38	(-6,2)	0,97	0,56	

Теоретичні розрахунки, хоча і дозволяють описати зонну структуру, тобто отримати інформацію про форму та виродження зон, а також місцезнаходження екстремумів всередині зони Брілюєна, однак, не дають точних кількісних параметрів. Останні потребують проведення комплексних експериментальних досліджень.

2.2. Електричні та фотохімічні властивості

Усі наявні роботи присвячені вивченню електричних властивостей сполуки ZnGeP₂, можна розділити на дві групи: до першої групи відносяться роботи інформаційного характеру, а до іншої – роботи, присаячені систематичному вивченню цієї сполуки. У таблиці 5 наведені дані по електричним властивостям дифосфіду цинку-германію, отриманого різними способами. Всі вони мають дірковий тип провідності. Так як у більшості випадків температурний перехід кінетичних коефіцієнтів пропорційний T^{-n} , то автори [2] вважають, що концентрація власних дірок набагато менша надмірної

щільності акцепторів, і згідно моделі напівпровідника з двома домішковими рівнями, концентрація дірок представлена наступним чином:

$$P = 2 \frac{N_A - N_D}{N_D} \frac{1}{g} \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (\text{I.ІІ})$$

при умові $p \ll N_D < N_A$. Слабка залежність або незалежність рухливості від температури пояснюється розсіянням дірок на нейтральних центрах. Як видно із таблиці 4, у різними способами отриманих монокристалах, електричні параметри сильно відрізняються.

Таблиця 4

Електричні параметри ZnGeP_2 , отриманого різними методами

№ пн	Метод отримання	ρ Ом·см	P см^{-3}	μ $\text{см}^2 \text{ В} \cdot \text{с}$	E_a еВ
1	Синтез	$10^2 - 10^5$			0,1; 0,62
2	"-	$4 \cdot 10^6$			1,1
3	Бріджмен	$10^6 - 10^7$			0,55
4	"-		$1,5 \cdot 10^5$	60	0,65
5	"-	10^7	$10^{10} - 10^{11}$	25	0,51-0,55
6	"-		$(1 - 4) \cdot 10^{11}$	25	0,54
7	"-	$(1 - 7) \cdot 10^6$			0,50
8	"-		$10^{11} - 10^{14}$	12-38	0,60; 0,30
9	"-	$4 \cdot 10^6$	10^{12}	25	0,20; 0,46
10	"-	10^7	$2 \cdot 10^{10}$	30	0,55
11	"-		$(1 - 6) \cdot 10^{10}$	24-35	0,71-0,73
12	із розплаву		10^{13}	25	0,33
13	"-		10^{16}	1	0,10; 0,62
14	із	10^5	10^{13}	18	0,35

	розплаву				
15	-"-	$10^4 - 10^5$		15	0,33
16	-"-	$10^4 - 10^5$		15	0,35
17	-"-	$(1,5 - 2)10^4$		18-24	0,35
18	-"-		$(5 - 7)10^{14}$	1-5	0,21-0,25
19	-"-		$(3 - 7)10^{11}$	6-12	0,46-0,49
20	-"-		$(2 - 5)10^{13}$	4-10	0,20-0,24
21	-"-	$2 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^{14}$	10	0,21
22	Газотранс п.	$3,2 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^9$	28	
23	-"-	$2,5 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^{15}$	18	0,07; 0,151
24	Газотранс п. тр.		$(1 - 6)10^{13}$	18-22	0,47-0,50
25	-"-		$(1 - 3)10^{15}$	9-12	0,29-0,32

Така відмінність пояснюється особливостями технологічних методів отримання монокристалів; відмінності в концентраціях вільних дірок зразків, отриманих різними методами, пояснюється зміною ступеня компенсації

$$k = \frac{N_D}{N_A}.$$

Із температурної залежності провідності, питомого опору, постійної Холла та концентрації дірок оцінювалась енергія акцепторних рівнів. В більшості випадків природа акцепторних рівнів не обговорюється, а в роботі [3] припускається, що вони пов'язані з власними дефектами, тобто відхиленням від стехіометрії. Автори роботи [3] помітили залежність значення енергії активізації акцепторних рівнів від концентрації дірок (рис. 1.).

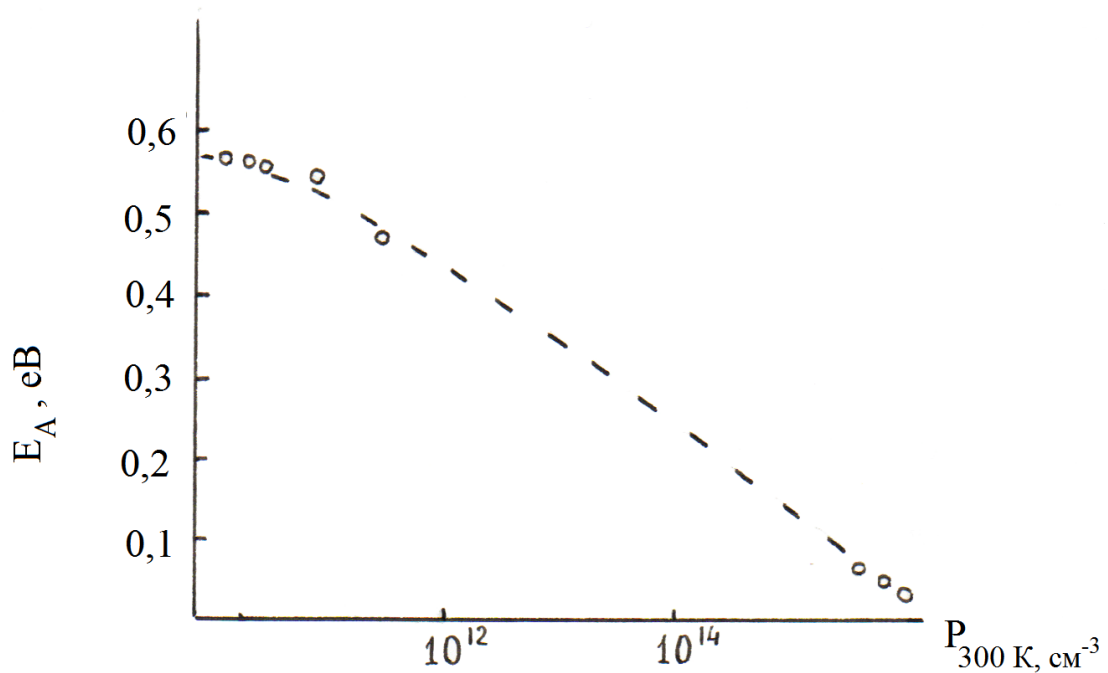


Рис.1. Залежність енергії активації акцепторних центрів від концентрації дірок при 300 K в кристалі *p*-типу.

Таке явище спостерігалось і у аналога дифосфіду цинку-германію GaP, однак однозначного пояснення даному факту до теперішнього моменту часу нема. Найбільш вірогідною вважається думка про наявність в таких речовинах великої кількості рівнів у забороненій зоні, пов'язаних з різними центрами. Зі зростанням компенсації, мабуть, «ліквідуються» більш малі рівні і стають електрично активними в досліджуваному інтервалі температур більш глибокі.

Друга можливість пояснення такої залежності E_A від p – відбувається взаємодія між власними дефектами решітки та домішками, в результаті чого і змінюються положення рівня у забороненій зоні.

Вплив легірантів на електричні властивості дифосфіду цинку-германію вивчались в роботі [4]. Легуюча домішка вводилась до складу вихідної шихти при вирощуванні кристалів ZnGeP_2 за методом Бріджмена. Дія домішок на електричні властивості дифосфіду цинку-германію наведені в таблиці 5.

Таблиця 5.

Електричні властивості ZnGeP_2 , легованого різними домішками

№ п/н	Легірант (в %)		ρ см^{-3}	μ $\text{см}^2 \text{ В} \cdot \text{с}$	E_A еВ
1.	Au	-	$2,5 \cdot 10^{10}$	30	0,65
2.	Cu	0,1	$1,0 \cdot 10^{10}$	13	-
3.	Se	0,1	$2,5 \cdot 10^{14}$	0,50	0,40
4.	Ga	-	$8,7 \cdot 10^{16}$	0,18	0,31
5.	Jn	0,1	$1,4 \cdot 10^{16}$	0,13	-
6.	Jn	-	$2,2 \cdot 10^{11}$	8,5	0,47
7.	Se	-	$2,0 \cdot 10^{13}$	1,8	0,35
8.	Ga	-	$2,1 \cdot 10^{16}$	1	0,06
9.	Jn	-	$4,4 \cdot 10^{16}$	1	0,03
10.	Li	1	$4,3 \cdot 10^{10}$	26	0,53
11.	Mg	5	$5,3 \cdot 10^{10}$	21	0,53
12.	Ga	1	$4,8 \cdot 10^{11}$	12	0,46
13.	Sr	-	$2,8 \cdot 10^{11}$	10	0,50
14.	Hg	1	$1,3 \cdot 10^{12}$	5	0,43
15.	Se	0,1	$2,0 \cdot 10^{13}$	22	0,39
16.	Jn	5	$4,5 \cdot 10^{11}$	4	0,46
17.	Ga	1	$(2 - 5) \cdot 10^{12}$	25-32	0,25-0,30
18.	Tl	1	$3,7 \cdot 10^{11}$	8	0,36
19.	Sm	0,1	$4,5 \cdot 10^{11}$	12	0,47
20.	Ga	5	$3,9 \cdot 10^{11}$	8	0,44
21.	Mn	5	$1,1 \cdot 10^{12}$	4	0,40
22.	Ni	1	$1,4 \cdot 10^{11}$	2	0,54
23.	Rh	1	$9,3 \cdot 10^{11}$	7	0,45

Із таблиці видно, що введення в розплав ZnGeP_2 елементів першої групи практично не відображається на концентрацію вільних дірок, проте при цьому помітно знижується холлівської рухливості. Якщо збільшення концентрації вільних дірок при легуванні елементами третьої групи – галієм і індієм можна зрозуміти, припускаючи, що вони займають вакантні місця германію, то збільшення концентрації вільних дірок при легуванні селеном – елементом шостої групи, - важко пояснити. Григор'єва з співавторами притримуються думки, що селен впроваджується в міжвузліє решітки ZnGeP_2 у іонізованому стані.

Так як багато авторів приходять до думки, що основну роль у формуванні електричних властивостей дифосфіду цинку-германію грають власні дефекти, хоча конкретних даних і немає, були зроблені спроби керівництва власно-дефектною провідністю потрібних фосфідів за допомогою їх опромінення високо енергетичними електронами. Кристали ZnGeP_2 р-типу провідності опромінювались електронами з енергією 20 MeV. Зі збільшенням дози опромінення питомий опір збільшувався, а рівень Фермі прямував до середини забороненої зони, як і в бінарному ізоелектронному аналозі GaP. Дослідження термічної стабільності радіаційних дефектів на інтервалі температур 20 – 500°С, показали, що в ZnGeP_2 відновлення питомого опору відбувається в декількох стадіях. По аналогії GaP автори роблять припущення, що при $T = 170^\circ\text{C}$ в ZnGeP_2 відпалюються вакансії фосфору (v_P), а при 245°С - вакансії цинку (v_{Zn}) та вакансії германію (v_{Ge}). Була оцінена енергія активації відпалу, яка відповідно рівна 1,1 eV та 1,4 eV.

Окрім вище згаданого методу управління власно-дефектною структурою напівпровідників існує ще більш популярний і простий метод – термообробка, яка лежить в основі технології напівпровідників. В якості вихідного матеріалу слугували спеціально не леговані однорідні монокристали ZnGeP_2 р-типу провідності, вирощені за методом Бріджмена. Варіацією умов відпалу авторам [5] вдалося на вихідних монокристалах отримувати монокристалічні шари

товщиною до 30 мкм як р- так і n-типу провідності. Відпал кристалів ZnGeP_2 у вакуумованих ампулах, вільний простір яких займала буферна речовина (подрібнений порошок сполуки), не призводив до зміни електричних властивостей. А без буферної речовини – зі всіх сторін підкладки утворювались шари n-типу провідності при температурі відпалу нижче 700°C і електрично неоднорідні шари з областями р- і n-типу при відпалі вище 800°C . При відпалі кристалів спільно з фосфором утворювались шари n-типу. Відпал кристалів спільно з буферною речовиною та фосфором в залежності від тиску парів фосфору приводив до утворення шарів або n-типу, або р-типу провідності. Відпал кристалів спільно з цинком призвів до утворення низькоомних в порівнянні з підкладкою шарів р-типу. На основі вище наведених даних автори вважають, що висока концентрація донорних центрів, яка виникає в ZnGeP_2 в результаті відпалу в вакуумі, а також при низьких тисках парів фосфору може бути обумовлена вакансіями в підрешітці фосфору. Та обставина, що при відсутності буферної речовини шари n-типу утворюються при високих тисках парів фосфору (≈ 15 атм.), автори [6] пояснюють виникнення донорних центрів другого типу – фосфору на місцях цинку (P_{Zn}). В присутності буферної речовини утворення вакансії цинку зменшується і утворення донорів типу (P_{Zn}) в значній степені складно. Таким чином основними донорними ефектами в ZnGeP_2 вважають (v_p) і антиструктурні дефекти типу P_{Zn} .

Дірковий тип провідності і низький опір шарів, що утворюються при відпалі ZnGeP_2 в парах цинку, пояснюють виникненням антиструктурних дефектів типу – цинк на місцях фосфору (Zn_p).

2.3. Оптичні властивості кристалів ZnGeP_2 .

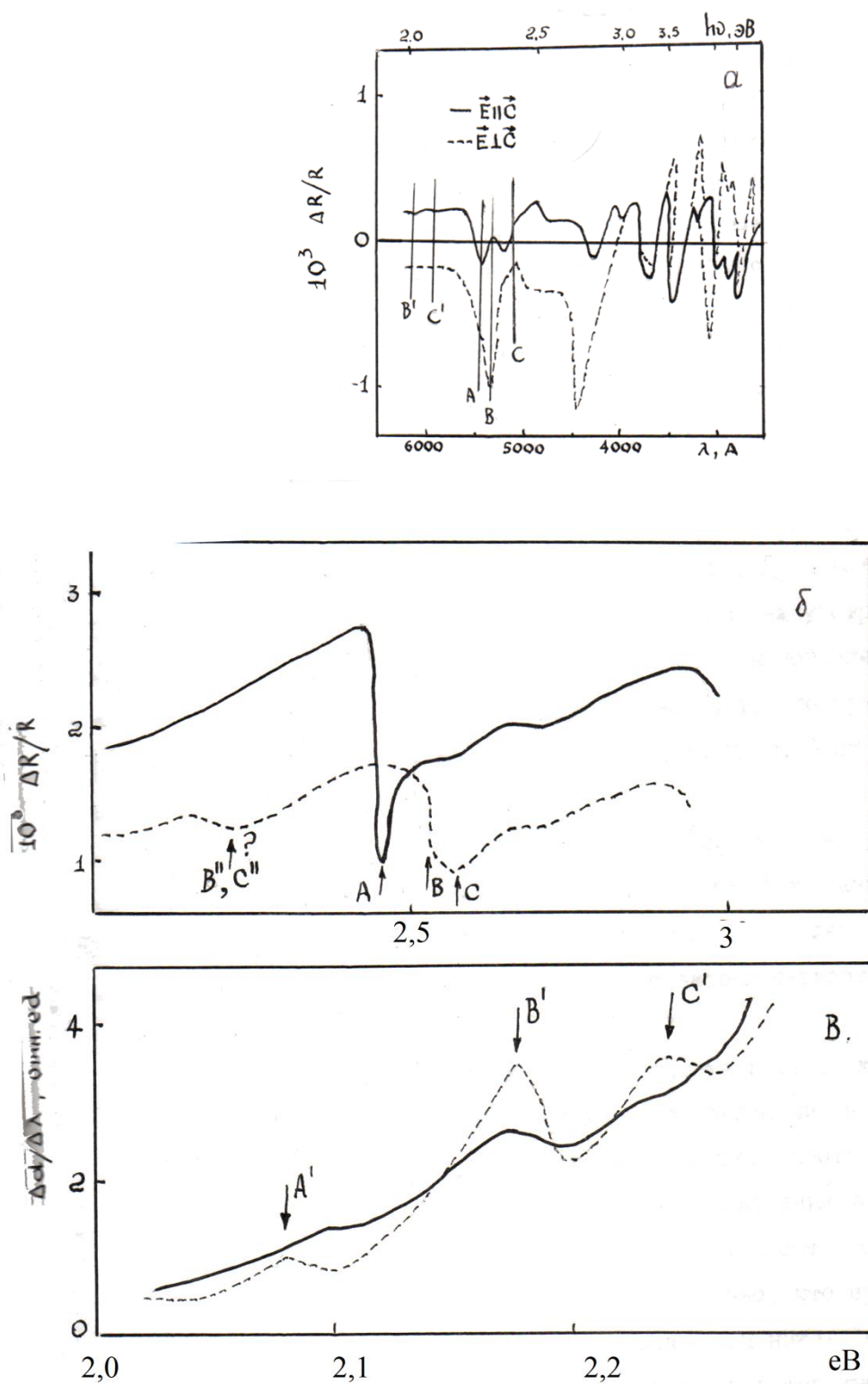
Експериментальне вивчення зонної структури кристалів дифосфіду цинку-германію проводилось дослідженнями . На рис. 2. показані модульні спектри ZnGeP_2 .

Рис. 2. Модуляційні спектри в поляризованому світлі:

а - спектри електровідбивання, $T=300\text{ K}$;

б - спектри термовідбивання, $T=120\text{ K}$;

в - спектри модульованого довжиною хвилі поглинання, $T=77\text{ K}$.



Енергії піків А, В, С, що проявляються у спектрах електровідбиття при $T = 300 \text{ K}$, наведені в таблиці 2. Як видно на рис. 2.3 - а і б, структури А, В і С в спектрах електровідбивання і термовідбивання у відповідності з результатами теоретичних розрахунків розташовані при енергіях суттєво перевищуючі мінімальну ширину забороненої зони ZnGeP_2 при температурі вимірювань. На рис. 2.3 - в показаний спектр модульованого довжиною хвилі поглинання ZnGeP_2 [7], вимірювань при $T = 77 \text{ K}$. Згідно рис. 2.3- в області краю фундаментального поглинання розташовані три максимума А', В' і С'. Енергії таких максимумів при $T = 300 \text{ K}$ складають 1,99, 2,055 та 2,12 еВ, відповідно. Енергетичні щілини між структурами А', В' і С' приблизно рівні енергетичним проміжкам між максимумами А, В, С в спектрах термовідбивання та електровідбивання ZnGeP_2 . В силу цього структури А', В', С' були приписані псевдопрямим переходам, що відбуваються від непрямих переходів $\Gamma_{15} \rightarrow X_1$ у сфалериті. Пік А' є дуже слабким, оскільки оптичний перехід $\Gamma_7/\Gamma_4 - \Gamma_7/\Gamma_3$ стає дозволеним лише за рахунок спин-орбітальної взаємодії. Пік А' приписаний мінімальній енергетичній щілині, тобто $E_g 1, \text{ZnGeP}_2 = 99 \text{ eV}$ при $T = 300 \text{ K}$.

Енергетична щілина між структурами А' і А в спектрах модульованого довжиною поглинання і термовідбивання, відповідно, показує, що при $T = 300 \text{ K}$ зона провідності Γ_1 в ZnGeP_2 розташована на 0,40 Ев вище найнижчої зони провідності Γ_3 .

Структура псевдопрямих переходів у вищележачу зону провідності Γ_6/Γ_2 була недостатньо чіткою. Автори [7] висувають припущення, що цими переходами може бути обумовлена дуже слабка структура поблизу 2,3 еВ (В'' і С'') в спектрах термовідбивання, показаних на рис. 2.3 - б.

Цікаві результати представлені в роботі [8], в якій проведено дослідження спектрів власного поглинання в поляризованому світлі при різних температурах. В даній роботі виявлені структури А', В' і С', енергетичні

положення яких при $T = 300\text{ K}$ 1,91, 1,95 та 2,00 еВ дещо відрізняються від даних роботи [7]. Показано, хоч і мало вірогідно, що при $T = 300\text{ K}$ мінімум зони провідності $T_1 + T_2$ розташований нижче мінімуму Γ_3 . При гелієвій температур, навпаки, він розташовується вище Γ_3 .

Це призводить до того, що при низьких температурах край поглинання дифосфіду цинку-германію визначається прямим переходами. При $T = 300\text{ K}$ домінують непрямі переходи. Така температурна залежність зміни краю власного поглинання вказує на наявність дифосфіду цинку-германію ізотропної точки при низьких температурах.

В роботі [9] досліджувався край власного поглинання з використанням неполяризованого світла. Автори іншої роботи виявили дві особливості на краю власного поглинання, котрі зв'язуються з переходами в екситонні стани. Авторами роботи досліджувались власне поглинання та фотопровідність орієнтованих кристалів ZnGeP_2 в поляризованому світлі. За спектрами плеохроїзму фотопровідності визначені три особливості, спектральне положення яких дозволяє зв'язати їх з псевдопрямим переходами в нижчий мінімум зони провідності, тобто з переходами A' , B' , C' .

Спектри довгохвильового поглинання. Як видно із рис. 3., окрім монотонного поглинання існує селективна структура у вигляді широкої сходинок в спектральному діапазоні від 0,6 до 1,2 еВ.

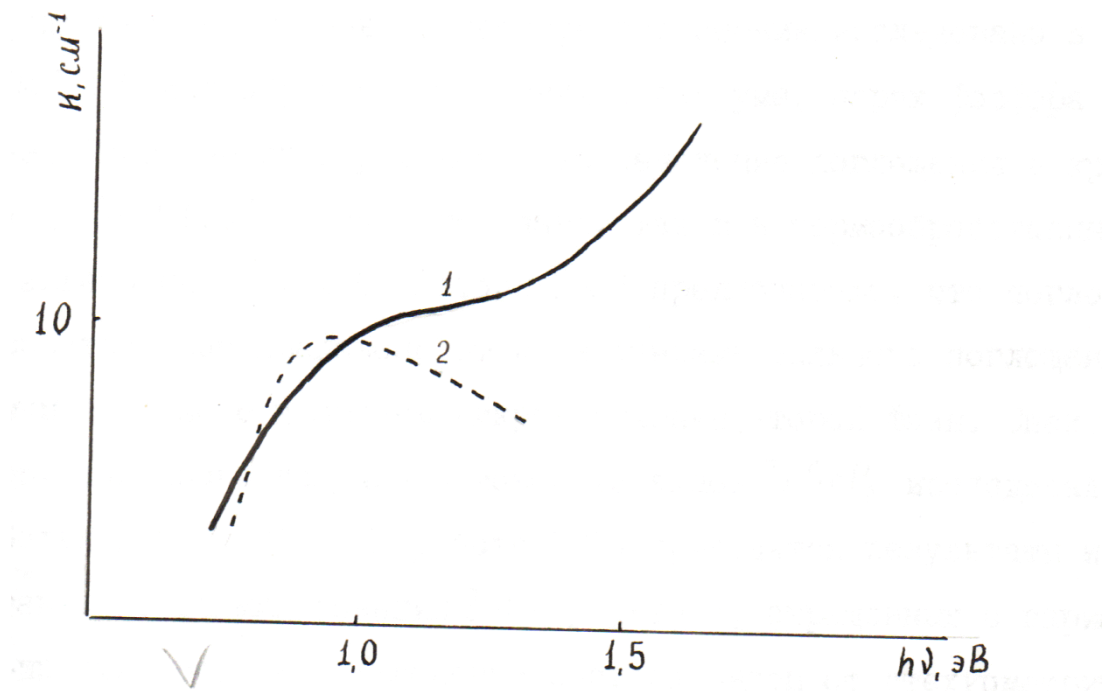


Рис.3. Експериментальна (1) та теоретична (2) спектральна залежність коефіцієнта поглинання в кристалах ZnGeP_2 .

Дана селективна структура зумовлена оптичними переходами валентна зона – акцепторний рівень. Перервна лінія рис. 1.5 описує коефіцієнт поглинання, розрахований за формулою Луковського для $E_A \approx 0,6$ eV, враховуючи, що такий рівень виявлений із температурної залежності постійної Холла [4]. В роботі показано, що існує надлишкове поглинання між краєм смуги і 2 мкм, яке залежить від стехіометрії та частоти кристалів. Надлишкове поглинання пов'язується з фотоіонізацією глибокого донорного рівня, природа якого невідома. Вплив термообробки вирощених кристалів на спектри поглинання досліджуваного в своїй роботі. Відпал зразків проводили у вакуумі, парах фосфору та цинку. Типовий спектральний розподіл поглинання в кристалах ZnGeP_2 , як і у вихідних, так і в термооброблених, представлено на рис. 4.

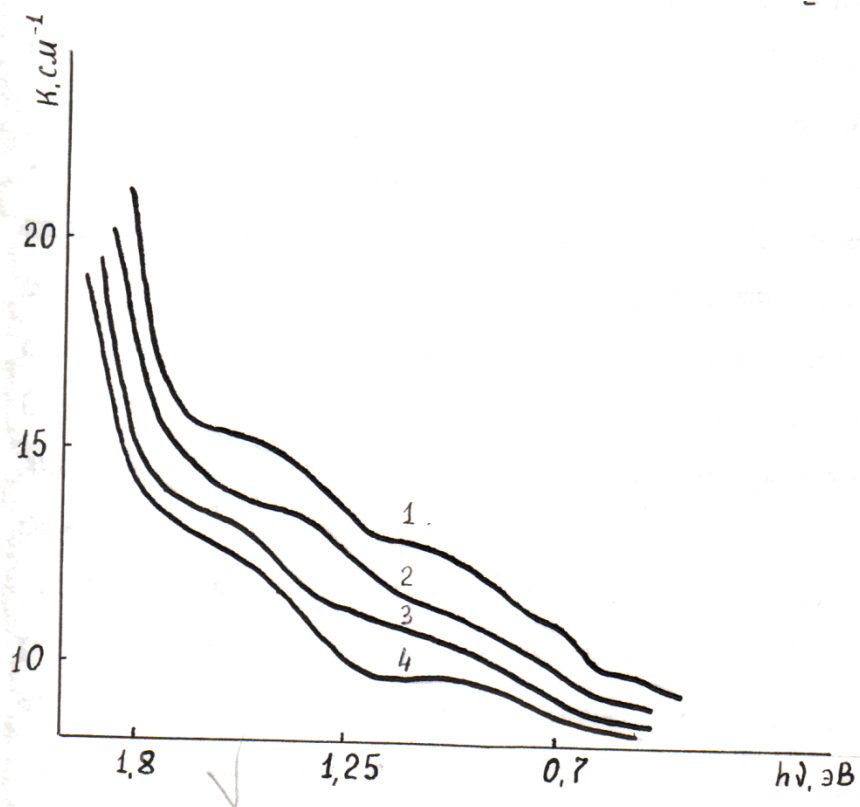


Рис. 4. Поглинання вихідних (1) і відпалених у вакуумі (2), в парах цинку (3) та в парах фосфору (4) кристалів ZnGeP_2 .

Автори роботи припускають, що поглинання в спектральному діапазоні від краю фундаментального поглинання до 2 мкм пов'язано з наявністю мікрровключень другої фази. Спектри рекомбінаційного випромінення монокристалів ZnGeP_2 досліджувались в роботі [10]. В ній наводяться результати дослідження фотолюмінесценції ZnGeP_2 р-типу, вирощених із варіацією в широких межах відхилень складу шихти від стехіометричного, а також легованих різними домішками. Фотолюмінесценція при 77 К спостерігалась тільки в домішковій області. У більшості зразків випромінення проявлялось у вигляді двох широких безструктурних смуг з $h\nu_1 = 1,4$ і $h\nu_2 = 1,55 - 1,75$ еВ. При введенні розплав надлишкового цинку, в спектрі фотолюмінесценції короткохвильова область сильно слабшає, однак з'являється нова домінуюча смуга при 1,33 еВ. Аналогічно надлишковому цинку впливає надлишок Ge. Автори [10] припускають, що широку смугу $h\nu_2$ можна приписати переходам на акцепторні рівні $E_v + 0,4 \div 0,6$ еВ, в

утворенні яких певну роль грають точні дефекти акцепторного рівня в підрешітці германію (наприклад, V_{Ge} або Zn_{Ge}).

Довгохвильову смугу $h\nu \approx 1,32 - 1,35$ eV, виникнення якої слугує введенню в шихту надлишків Zn, Ge, Zn_3P_2 , ZnP_2 або вирощенню із нестехіометричних розчинів на основі Zn і P можна приписати випромінювальним переходам з участю рівнів, зобов'язаних утворенню вакансій в підрешітці фосфору [10].

Автори роботи відмітили, що спектр катодолюмінесценції в нелегованих зразках $ZnGeP_2$, отриманих методом Бриджмена, визначається умовами вирощування і складається, як правило, зі перекриваючих одна одну смуг з максимумами на 1,2 і 1,0 eV. Природа центрів, відповідальних за дані центри невідома.

III. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

3.1. Спектри домішкового поглинання кристалів дифосфіду цинку-германію, визначення енергії іонізації та можлива природа деяких глибоких центрів

У кристалах дифосфіду цинку-германію досліджувались, головним чином, спектри власного поглинання поблизу довгохвильового краю, а спектри домішкового поглинання досліджені недостатньо. Оскільки, останні являються досить інформативними для визначення енергетичного спектру локальних центрів, представляє інтерес дослідження домішкового поглинання в області більш довгих хвиль в порівнянні з краєм фундаментального поглинання, де можуть проявлятися більш або менш глибокі електронні стани, зумовлені особистими дефектами та домішками.

Для дослідження використовувались кристали р-типу, отримані методом Бріджмена, товщина кристалів варіювалась у межах 0.5-3.0 мм. Виміри проводились при 77 К та 300 К в області 0.65-2.5 мкм.

На рис.5. представлені спектри поглинання спеціально нелегованих і термооброблених в парах цинку кристалів ZnGeP_2 . Спектральне положення смужок наведено в таблиці 6.

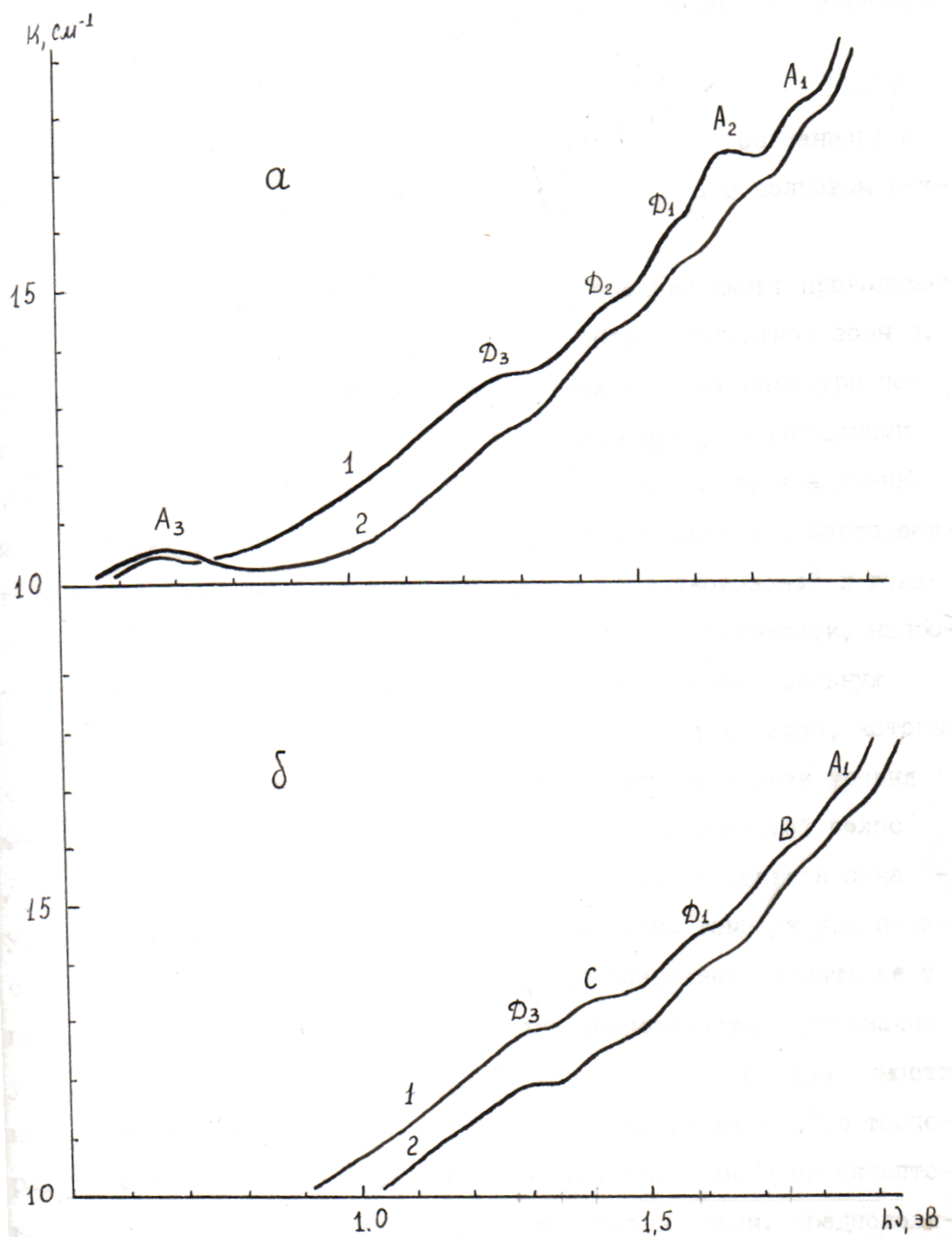


Рис.5. Спектри поглинання вихідних (а) та відпалених в парах цинку (б) кристалів ZnGeP_2 .

T, K : 1-300, 2-77.

Таблиця 6.

Енергетичне положення смуг поглинання кристалів ZnGeP_2 (в eV)

Смуги	Вихідні зразки при Т; К		Відпалені в парах цинку при Т;К	
	77	300	77	300
A ₁	1.82	1.80	1.82	1.80
B	-	-	1.74	1.72
A ₂	1.69	1.67	-	-
D ₁	1.62	1.58	1.62	1.58
D ₂	1.49	1.46	-	-
C	-	-	1.44	1.41
D ₃	1.34	1.31	1.34	1.31
A ₃	0.72	0.72	-	-

При інтерпретації спостережених спектрів поглинання слід проаналізувати можливі варіанти електронних переходів з участю центрів, зумовлених дефектами кристалічної структури. Враховуючи, що кристали дифосфіда цинку-германію мають провідність р-типу, то найбільш реальними можуть бути переходи між валентною зоною та локальними рівнями, розташованими поблизу зони провідності, а також переходи між рівнями, розташованими поблизу валентної зони та зоною провідності. Область енергій з досить великим поглинанням у випадку переходів акцепторний рівень – зона провідності визначається границями:

$$(E_g - E_A) < h\nu < (E_g - E_A + E_C(k_l)) \quad (\text{III.7})$$

де E_A – енергія іонізації локалізованого рівня, зв'язаного зі акцепторним центром, а $E_C(k_l)$ – енергія електрона з хвильовим вектором k_l в зоні провідності, відрахована від дна зони провідності. При переходах валентна зона – донорний рівень область енергій з достатньо великим поглинанням визначається границями:

$$(E_g - E_D) < \hbar\omega < (E_g - E_D - E_V(k_m)) \quad (\text{III.8})$$

де E_D – енергія іонізації локалізованого рівня, зв'язаного з донорним центром, а $E_V(k_m)$ – енергія електрона з хвильовим вектором k_m у валентній зоні.

Так як кристали дифосфіду цинку-германію мають провідність р-типу, то рівень Фермі знаходиться поблизу валентної зони і, як наслідок, можна очікувати, що зі зниженням температури поглинання в смужках, зв'язаних з переходами між валентною зоною та локальними рівнями, розташованими поблизу зони провідності, навпаки, повинно слабко залежати від температури. Особливо сильну температурну залежність слід очікувати для тих смужок, які пов'язані з акцепторними рівнями, розташованими поблизу рівня Фермі. Слабка температурна залежність інтенсивностей смуг D_1 , D_2 та D_3 дозволяє зв'язати їх з переходами валентна зона – рівні поблизу зони провідності. Зі зниженням температури смуга A_2 зменшиться по інтенсивності, що дозволяє зв'язати її з переходами акцепторний рівень – зона провідності. Однозначно вказати тип переходу для смуги A_1 з температурної залежності не є можливим, так як, не дивлячись на слабку температурну залежність, вона може бути пов'язана з дрібними акцепторами, рівні яких розташовані нижче рівня Фермі. Можна припустити, що смуга A_3 зв'язана з переходами валентна зона – акцепторний рівень. Інтенсивність цієї смужки зі зниженням температури дещо зростає.

Розглянемо можливу природу дефектів кристалічної решітки в кристалах дифосфіда цинку-германію. Характерною особливістю кристалів ZnGeP_2 є те, що вони утворені двома легкими (Zn, P) та одним тугоплавким (Ge) елементами. Через високу пружність пари легких компонент складно контролювати склад поєднання під час вирощування. Зсув хімічного складу сприяє утворенню власних дефектів. Схематично ці процеси можна представити наступним чином:

$$\uparrow A^2 \leftrightarrow B^4 \rightarrow C^5 \uparrow$$

Виходячи з геометричних міркувань, оцінки ефективних зарядів у різних вузлах решітки, валентності в роботі сформульовані наступні положення:

1. Донорами будуть – вакансії у вузлах аніона, елемент IV групи, що заповнив вакантний вузол А, та елемент II групи у міжвузлії.
2. Акцепторами будуть вакансії у вузлах обох катіонів, елемент IV групи, який заповнив вакантний вузол С, та елемент V групи, у міжвузлії.
3. При знаходженні елемента IV групи у міжвузлії ситуація залишеться не визначеною.

Для $ZnGeP_2$ ці положення можна переписати: донорами будуть V_p , Ge_{Zn} , Zn_i ; акцепторами - V_{Zn} , V_{Ge} , Ge_p , P_i , а Ge_i створює невизначену ситуацію. Таким чином, у $ZnGeP_2$ можлива надзвичайно складна та різностороння поведінка складових решітки елементів. Враховуючи дані положення, розглянемо можливу природу локальних центрів, відповідальних за дану структуру поглинання.

Смуги A_1 і A_2 за енергетичним положенням співпадають із безструктурною смугою $h\nu \approx 1,55 - 1,75$ eV, виявленою за вимірами фотолюмінесценції в роботі [10]. Автори даної роботи приписують широку смугу $h\nu$ випромінювальним переходам на акцепторні рівні, у виникненні яких, на їх думку, певну роль грають дефекти акцепторного типу в підрешітці германію (наприклад, V_{Ge} або Zn_{Ge}). Для перевірки цього припущення ми дослідили поглинання на кристалах, відпалених в парах цинку. Вивчені на них спектри поглинання показали, що смуга A_3 після відпалу практично зникає, а смуга A_1 ослаблюється. Тому смуга A_3 скоріш за все обумовлена вакансіями цинку, ніж германію.

Слід мати на увазі і те, що при відпалі, як такому, можуть зникати та проявлятися і інші смуги поглинання, котрі пов'язані з дефектами решітки.

Про це свідчить, наприклад, поява у спектрах поглинання кристалів, відпалених в парах цинку смуги В з максимумом 1,72 еВ та смуги С з максимумом 1,41 еВ. При відпалі монокристалів дифосфіду цинку-германію в парах цинку можливі наступні дефекти: 1) заліковування V_{Zn} , що проявляється на прикладі смуги A_2 ; 2) утворення V_p ; 3) поява Zn_p ; 4) амфотерна поведінка германію; 5) утворення Zn_{Ge} ; як заліковування V_{Zn} , так і утворення V_p повинні вести до зменшення дірок. Із високотемпературних досліджень ефекти Холла спостерігалось протилежне явище – концентрація дірок збільшувалась, що вказує на домінування дефектів акцепторного типу. Виникнення антиструктурних дефектів акцепторного типу Zn_p , на нашу думку, мало вірогідно через хімічну природу цинку та фосфору, тим більше, що помітно відрізняються їх ковалентні радіуси: $r_p = 1,06 \text{ \AA}$ та $r_{Zn} = 1,31 \text{ \AA}$. Розглянемо амфотерну поведінку германію. При відпалі в парах цинку заліковуються дефекти типу V_{Zn} , і вірогідність утворення Ge_{Zn} зменшується. Можливим залишається утворення Ge_p , Zn_{Ge} – акцепторів. Оскільки через температурної залежності інтенсивності смуги В слідує, що вона зв'язана з акцептором, то дефекти типу Zn_{Ge} або Ge_p представляються найбільш вірогідними такими акцепторами. Смуго С можна приписати асоціації цинку на місці або поблизу дефекту, відповідального за смугу D_2 .

Довгохвильову смугу D_3 приблизно можна пов'язати з наявністю у досліджуваних кристалах кисню, що входить в дані кристали некерованим чином при газотранспортних реакціях.

Проведемо дослідження спектрів поглинання кристалів $ZnGeP_2$, відпалених в парах фосфора. В кристалах, відпалених у парах фосфора, повинні зникати вакансії фосфора, і як наслідок, і комплекси типу: вакансія фосфора – вакансія цинку. Спектри поглинання кристалів дифосфіду цинку-германію, відпалених у парах фосфору представлені на рис. 6.

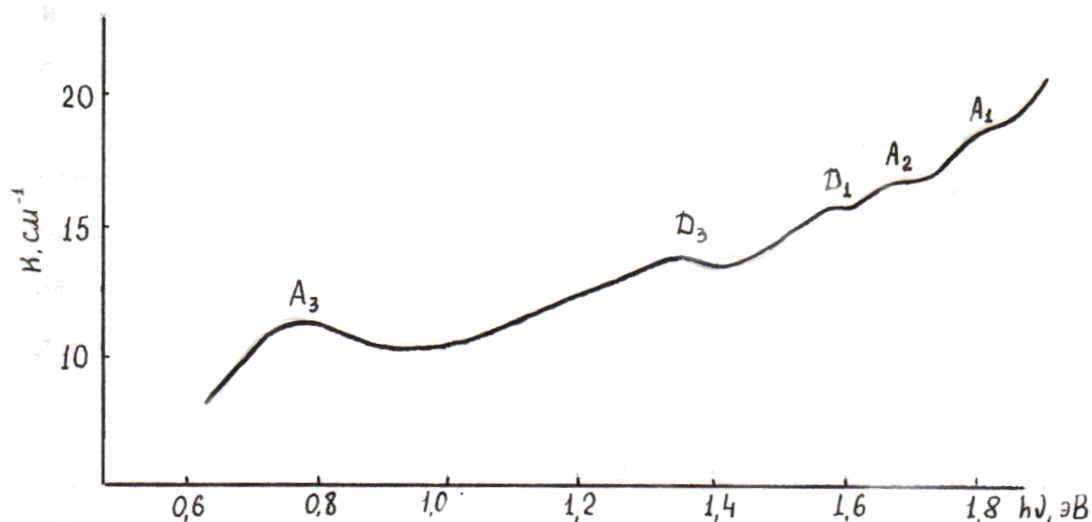


Рис.6. Спектри поглинання кристалів ZnGeP_2 відпалених в парах фосфору.

$T = 300 \text{ K}$

Особливістю даного спектра є зникання смуги D_2 , в той же час смуги A_1 , A_2 , A_3 не зникають. Таким чином, поява смужки A_3 зумовлено двозарядними вакансіями цинку, а за смугу A_2 , відповідальні однозарядні вакансії цинку. Смугою D_2 , можна зв'язати з вакансіями фосфору, тим більше, що енергетичне положення даної смуги корелює зі значенням енергії активації вакансії фосфору – 0.42 еВ.

3.2. Спектри випромінювання вихідних та термооброблених кристалів дифосфіду цинку-германію та випромінювальна рекомбінація в легованих зразках

Випромінювальна рекомбінація збуджувалась електронним пучком та рентгенівськими променями. Виміри катодолюмінісценції проведені на електронно-променевій установці. Щільність струму в збуджуючому пучку була порядку 10^4 А м^2 , тривалість імпульсів складала $3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$, а енергія електронів була рівна кеВ. Рентгенівське збудження здійснювалось на

установці УРС-50 ІМ трубкою БСВ-6 (Cr), струм трубки 0 мА, напруга на трубці 38 кВ. Дослідження проведені в інтервалі температур (6-300 К).

На рис.7. наведені спектри катодолюмінісценції кристалів, отриманих методом газотранспортних реакцій і із парової фази без транспортера. У спектрах катодолюмінісценції можна виділити дві різні спектральні ділянки. Одна із них розташована в інтервалі енергій 1,1 – 1,9 еВ, де проявляється у вигляді двох перекриваючих одна одну смуг E_2 і E_3 при $T = 300\text{K}$, а також смуг E_1 і E_4 . Слід зауважити, що спектральне положення смуг даної ділянки, а також інтенсивність спектрів катодолюмінісценції та рентгенолюмінесценції залежить від методів отримання кристалів і концентрації вільних дірок. Так, в спектрах випромінювальної рекомбінації, вирощених методом Бріджмена з концентрацією дірок $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$, смуги E_1, E_2, E_3 і E_4 зміщені в низькоенергетичну область в порівнянні з енергетичним положенням тих же смуг у спектрах катодолюмінісценції та рентгенолюмінесценції кристалів, вирощених методами газотранспортних реакцій, із парової фази без транспортера та маючих концентрацію вільних дірок $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Враховуючи, що концентрація власних дефектів у кристалах, отриманих методом Бріджмена, може значно перевищувати концентрацію власних дефектів в кристалах, вирощених методами газотранспортних реакцій і із парової фази без транспортера, зсув смуг рекомбінаційного випромінювання в низькоенергетичну область можна зв'язати зі збільшенням протяжності хвостів щільності станів. Однак, ми вважаємо, що основний вклад в дані енергетичні зміщення обумовлений зменшенням ширини забороненої зони кристалів дифосфіду цинку-германію, вирощених методом Бріджмена.

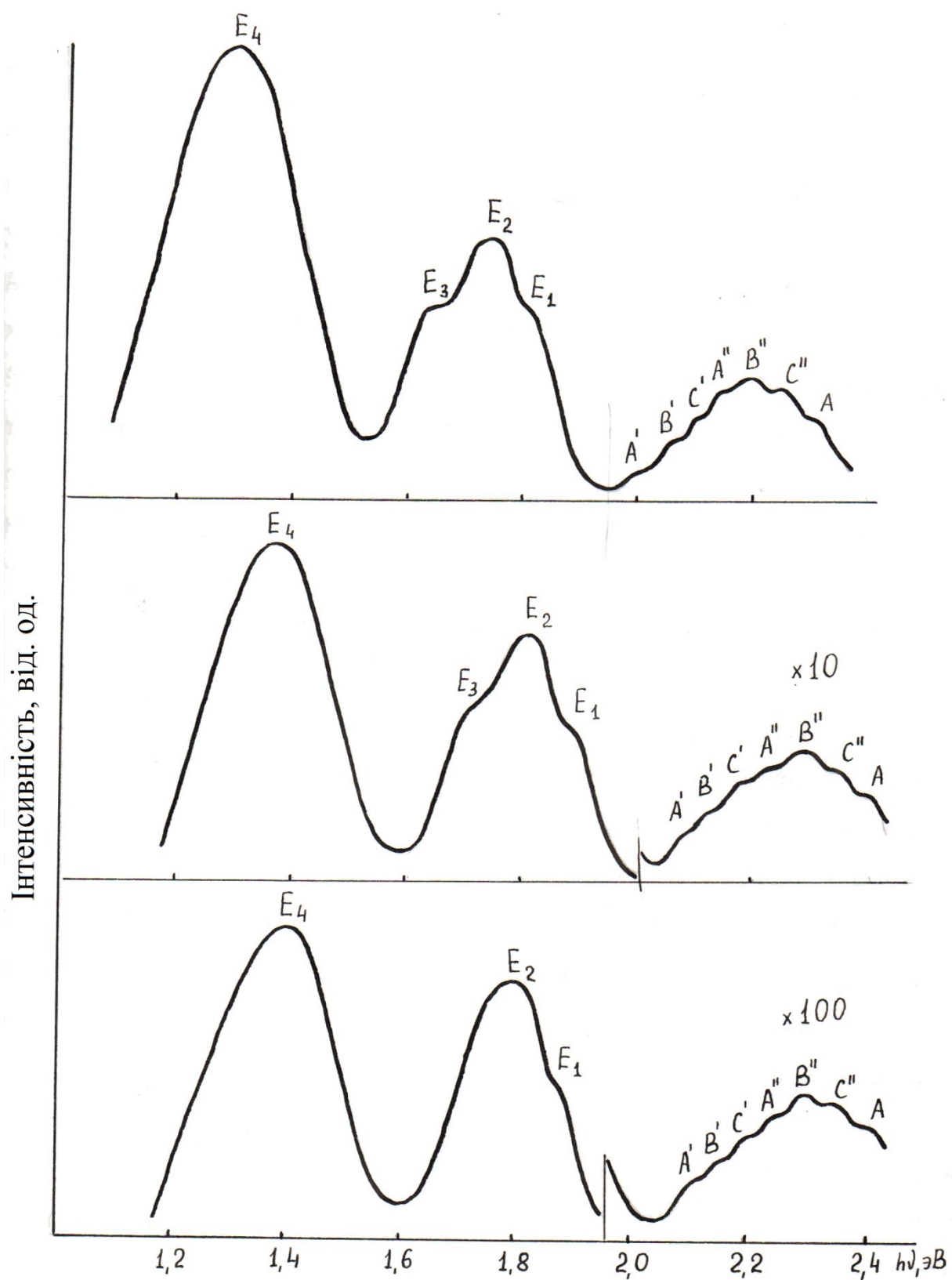


Рис.7. Спектри катодолумінесценції вихідних кристалів дифосфіду цинку-германію.

Т, К: а – 300, б – 77, в – 4,2.

При зниженні температури інтенсивність смуг E_1 та E_2 зростає і вони дещо здвигаються у високоенергетичну область. Смуги E_3 та E_4 при зниженні температури зменшуються по інтенсивності та при гелієвій температурі смуга E_3 зникає зовсім. Температурна залежність інтенсивностей досліджуваних смуг, представлена в координатах $\ln \frac{I_0 - I}{I} = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$, характеризується однією, але різною за величиною енергією активації для кожної смуги. Спектральне положення смуг E_1, E_2 та E_3 співпадає зі спектральним положенням смуг A_1, A_2 та D_1 відповідно в спектрах поглинання. Слабка температурна залежність інтенсивностей смуг D_1 і D_1 дозволяє зв'язати їх з переходами валентна зона – рівні поблизу зони провідності. З пониженням температури смуга A_2 зменшується по інтенсивності, що дозволяє зв'язати її з переходами акцепторний рівень – зона провідності. Як відмічалось раніше однозначно вказати тип переходу для смуги A_1 із температурної залежності не представляється можливим, так як вона може бути зв'язана з мілкими акцепторами, рівні яких розташовані нижче рівня Фермі. Рекомбінаційне випромінювання, відповідальне за смугу E_3 , викликано переходами між донорним рівнем та валентною зоною, а смуга E_2 обумовлена переходами зона провідності – акцепторний рівень.

Особливістю спектрів рентгенолюмінісценції (рис.8) являється те, що в них наряду з смугами E_1, E_2 і E_3 вдалося виділити смугу L_1 , а смуга E_4 проявляється тільки у вигляді затянутого «хвоста». Співставити смугу L_1 з будь-якою смугою в спектрах поглинання спеціально нелегованих кристалів не представляється можливим. Однак спектральне положення смуги L_1 корелює зі спектральним положенням смуги V у спектрах поглинання кристалів, відпалених в парах цинку, в утворенні якої, на нашу думку, певну роль грають дефекти акцепторного типу Ge_p або Zn_{Ge} .

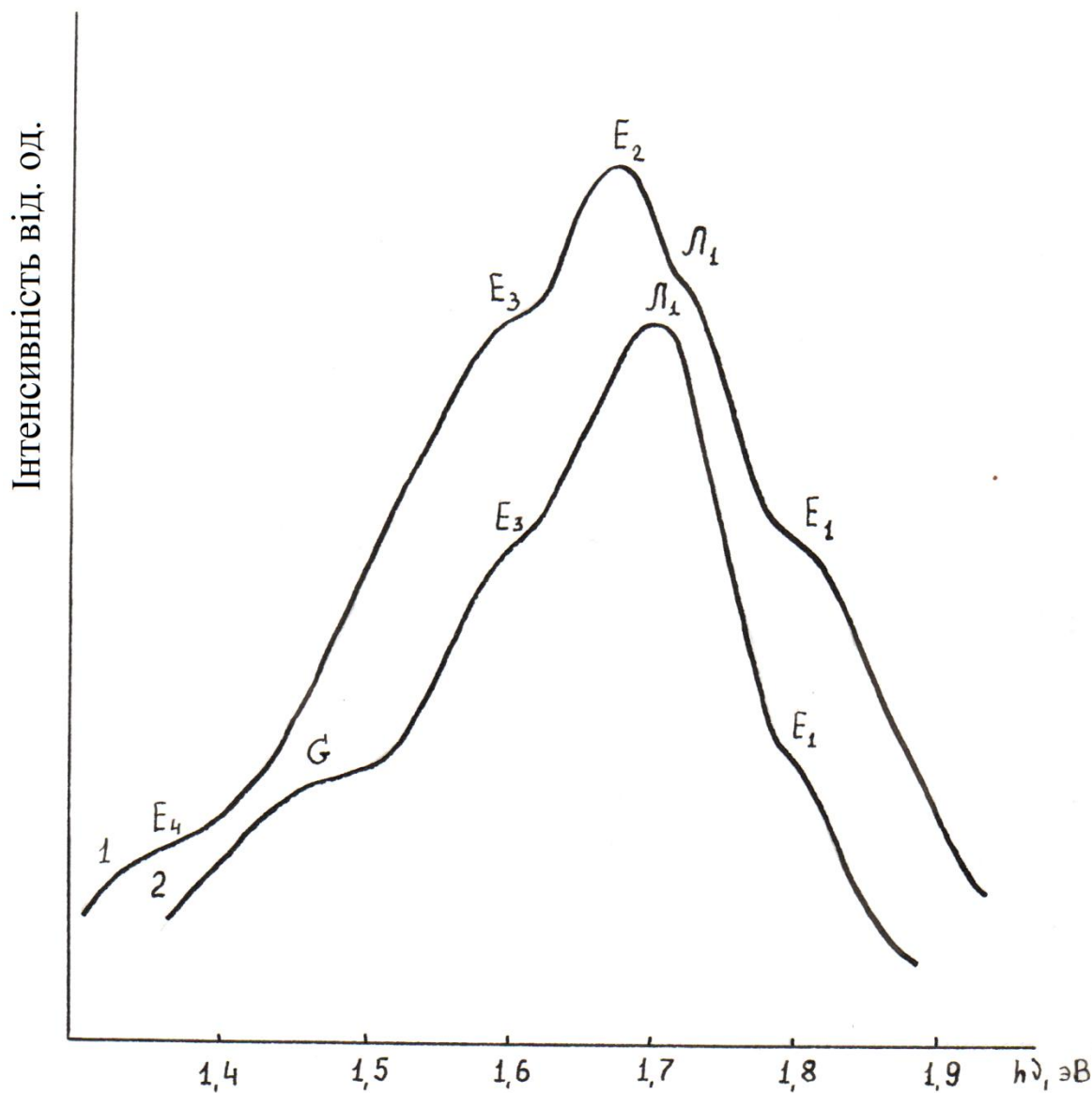


Рис.8. Спектри рентгенолюмінесценції вихідних 1 та відпалених в парах цинку 2 кристалів дифосфіду цинку-германію.

$T=77\text{ K}$.

Спектри катодолюмінісценції кристалів, відпалених в парах цинку (рис.9), характеризується тим, що в них, як і в спектрах поглинання та рентгенолюмінесценції кристалів, відпалених в парах цинку, зникає смуга E_2 , а смуга E_1 зменшується по інтенсивності. Це дозволяє припустити, що смуги E_1 та E_2 зв'язані вакансіями цинку або з комплексами на їх основі.

Слідуючи вище сказаному, ми схильні рахувати, що за появу смуги E_2 відповідальні однозарядні вакансії цинку.

Слід мати на увазі і те, що при відпалі можуть зникати і з'являтися і інші смуги, котрі пов'язані з дефектами решітки. Про це свідчить, наприклад, поява в спектрах катодолюмінісценції і рентгенолюмінісценції смуги G, яка співпадає по спектральному положенню зі смугою C в спектрах поглинання. Цю смугу можна приписати асоціаціям цинку на місці або поблизу дефекта, відповідального за смугу E_4 . При введенні в кристал надлишкового цинку з'являється нова смуга при енергії 1,40 еВ, а випромінювання в області $\approx 1,32$ еВ сильно послаблюється.

Енергетичне положення смуги E_4 корелює з енергетичним положенням як смуги E_3 , так і смуги D_2 в спектрах поглинання. Для визначення типу переходів, відповідальних за появу смуги E_4 , а також для встановлення можливої природи центрів, ми провели відпал кристалів дифосфіду цинку-германію в парах фосфору. В спектрах випромінювальної рекомбінації короткохвильова область зберігається, а довгохвильове випромінювання відсутнє. Оскільки в спектрах поглинання кристалів, відпалених в парах фосфору, смуга D_2 також зникає, то природньо зв'язати смугу E_4 з переходами між рівнями D_2 та валентною зоною, можна припускати, що вакансії фосфору відповідальних за смугу E_4 .

Зникнення смуги E_3 та зменшення інтенсивності смуги E_4 при низьких температурах, напевно, зв'язане зі збільшенням вірогідності переходу через більш мілкі рівні, розташовані поблизу зони провідності.

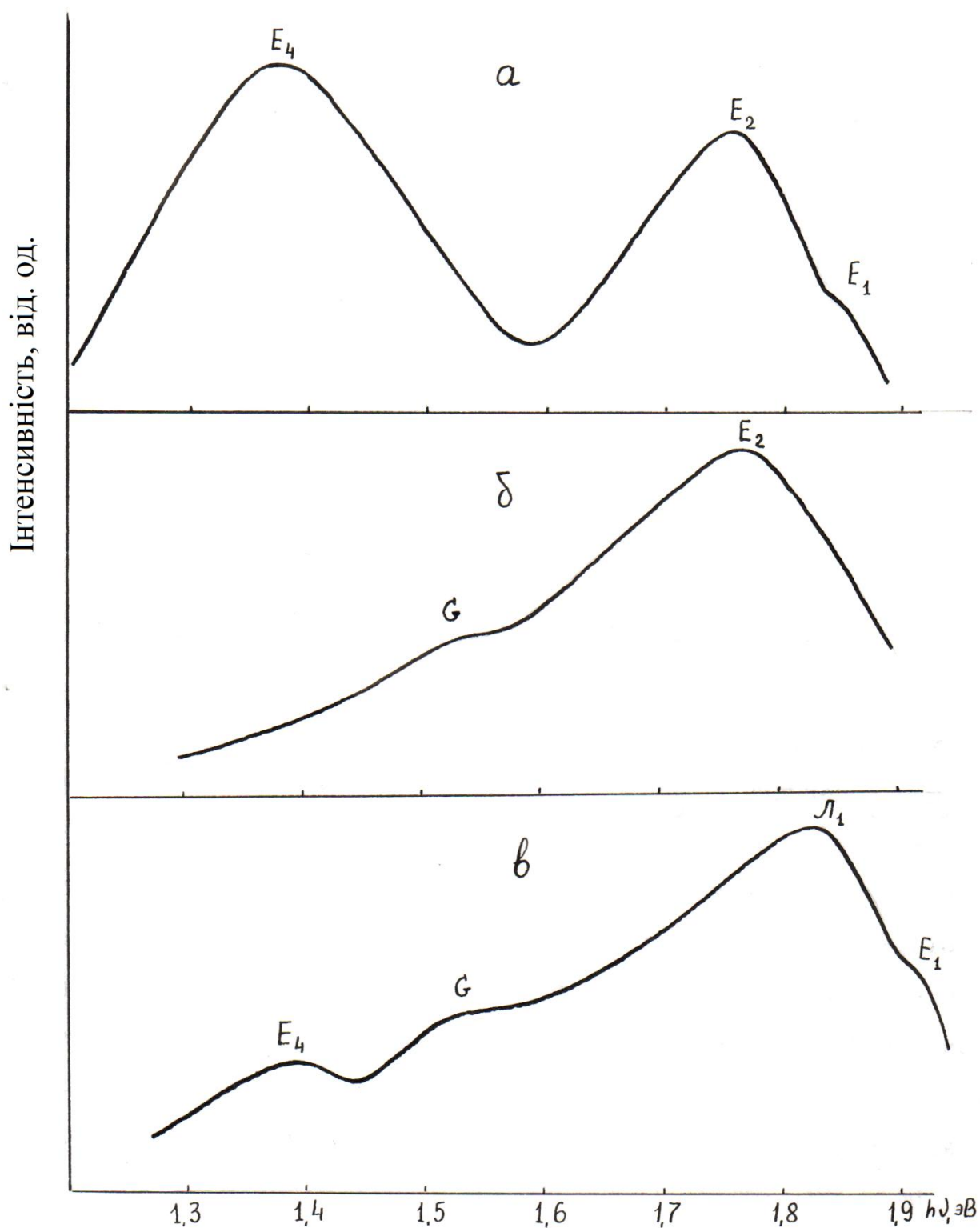


Рис. 9. Спектри катодолюмінесценції вихідних (а) і відпалених в парах фосфору (б) та цинку (в) кристалів ZnGeP_2 . $T=4,2 \text{ K}$.

Друга ділянка спектру катодолюмінісценції розташована в області 2,0 – 2,5 еВ та його особливості проявляються у вигляді сходинок при енергії

2,02, 2,07, 2,11, 2,18, 2,22, 2,28 і 2,34 eV при $T = 300\text{K}$. При інтерпретації даного структурного випромінювання необхідно врахувати декілька можливостей. По-перше, спостережуване випромінювання перевищує значення ширини забороненої зони і таке випромінювання, в більшості випадків, викликано поверхневими станами. По-друге, не виключено, що за формування даної ділянки спектру відповідальна власна випромінювальна рекомбінація. Внаслідок «непрямой» зонної структури власне незонне випромінювання повинно відбуватися за рахунок непрямого екситона з іскусканієм або поглинанням фотонів. Наступні умови сприяють міжзонній екситонній рекомбінації ІЗО: а) мала концентрація примісних центрів та удосконалення кристалів, що повинно забезпечити малу вірогідність рекомбінації через інші канали, б) великий рівень збудження, що забезпечує велику концентрацію екситонів і насичуючий примісні канали рекомбінації: в) підвищення температури повинно сприяти збільшенню ролі міжзонної електронно-діркової рекомбінації, оскільки при підвищенні температури носії будуть викидуватися з прийомних рівнів в зони завдяки тепловому русі. Експериментальні результати свідчать, що дане випромінювання відсутнє в кристалах, отримуваних методом Бріджмена і маючих велику концентрацію примісних центрів. Окрім цього, збільшення інтенсивності катодолюмінісценції при збільшенні енергії електронів, а також температурна залежність інтенсивності даної спектральної ділянки, дозволяє співставити це випромінювання з міжзонним.

Спеціальне введення домішок в кристали напівпровідників дозволяють більш повно обґрунтувати природу дефектів, а також виявити можливості ціленаправленої зміни люмінесцентних властивостей зразків. Нами досліджено вплив легуючих домішок на випромінювальну рекомбінацію дифосфіду цинку-германію. На рис. 10. наведені спектри випромінювання спеціально легованих (а) і легованих різними домішками (б, в, г, д) кристалів,

записані при температурі 4,2 К. Аналіз вимірювання структури спектрів люмінесценції можна звести до наступного.

Спектр випромінювання зразків, що містять домішки кадмію, показаний на рис. 10,б. Домішка кадмію, що являється ізовалентною відносно цинку, у випадку малого рівня легування призводить до зникнення смуги E_2 і зменшенню інтенсивності смуги E_1 . Поряд з цим проявляється смуга L_1 і проявляється смуга G. З підвищенням концентрації домішки кадмію смуга E_1 зникає і зростає інтенсивність довгохвильового свічення. У випадку легування кадмієм найбільш вірогідним є заміщення іонами кадмію вакансій цинку. Це ще раз підтверджує наше припущення відносно природи смуги E_2 .

Ізовалентне по відношенню до фосфору легування вісмутом не призводить до суттєвих змін в спектрі катодолюмінісценції кристалів дифосфіду цинку-германію (рис. 10,в). Дещо перерозподіляються інтенсивності свічення в довгохвильовій області і зменшується інтенсивність смуг E_1 та E_2 . Заміщення іонами вісмуту вакансії фосфору мало вірогідно, виходячи із їх тетраедричних радіусів. Більш вірогідним, в цьому плані, являється заміщення вакансій цинку. Цим, частково, і пояснюється зменшення інтенсивності смуги E_2 .

На рис. 10, г представлені спектри випромінювальної рекомбінації кристалів ZnGeP_2 , легуваних сіркою. Сірка також впливає на випромінювальну рекомбінацію.

Спектр катодолюмінісценції кристалів дифосфіду цинку-германію, легуваного марганцем, наведений на рис. 10, д. Тут спостерігається дві смуги випромінювання - L_1 — і G. Методом ЕПР показано, що в сполуках типу $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ марганець знаходиться в стані Mn^{2+} і ізоморфно заміщує компоненту A^2 . Зникнення смуги E_2 в спектрі випромінювання зразків $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$ це пояснює добре. Однак тут, напевно, має місце і перерозподіл центрів випромінювальної рекомбінації, що і призводить до утворення широкої зони свічення.

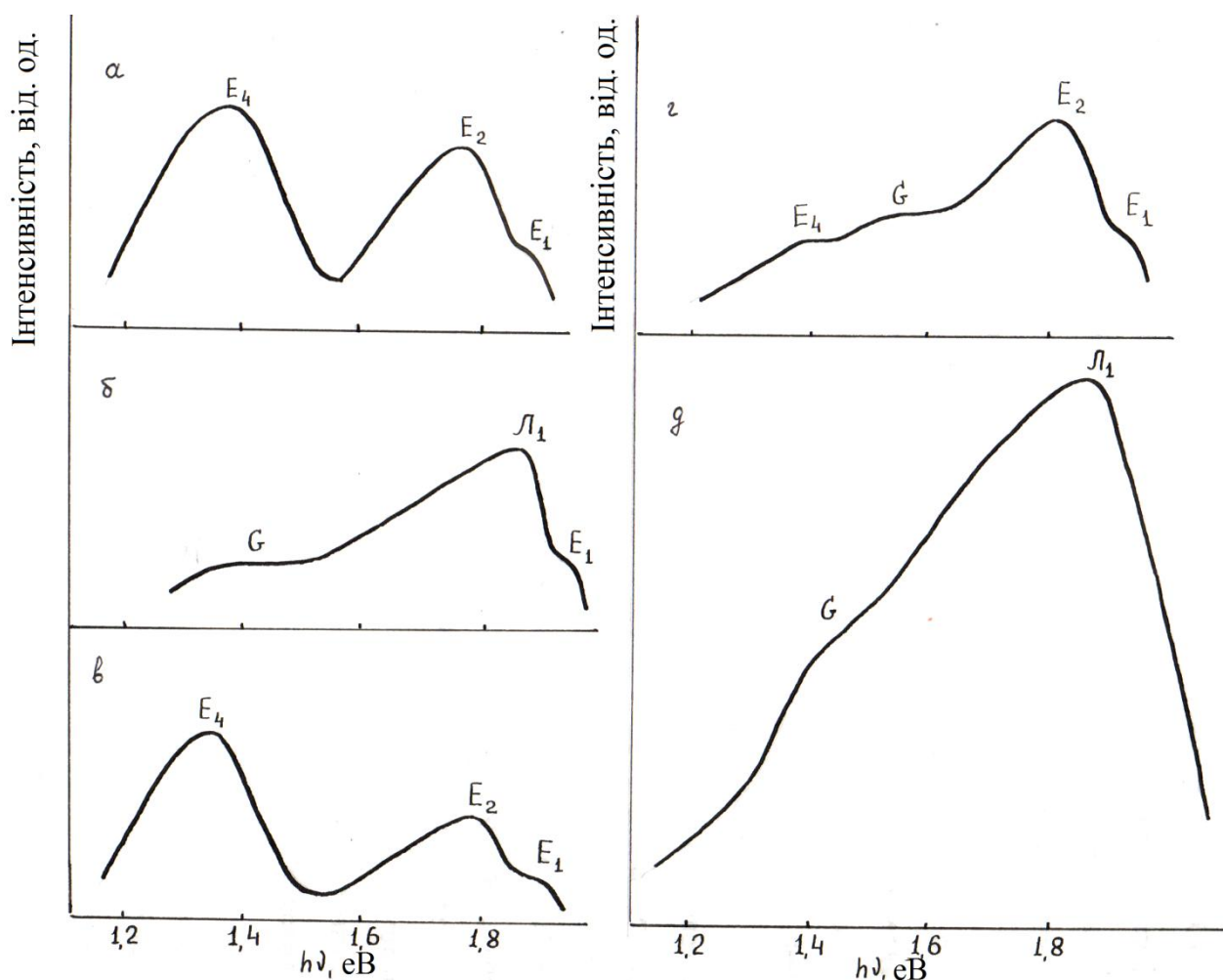


Рис.10. Спектри випромінювання кристалів ZnGeP_2 , $T=4,2$ К. вихідні - а; леговані: б – кадмієм, в – вісмутом, г – сіркою, д – марганцем.

Співставляючи спектри люмінесценції кристалів $\text{ZnGeP}_2:\text{Cd}$, $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$ і $\text{ZnGeP}_2:\text{S}$ можна помітити, що всі вони містять смугу G з дещо відмінним енергетичним положенням. Не виключено, що таке випромінювання обумовлено дефектами, що мають аналогічну структуру. Домішки Cd та Mn вбудовуються у вузлах Zn. При цьому можливо, що іони цинку, які витісняють займають міжвузліє, тобто утворюють дефекти типу Zn_i . В решітці ZnGeP_2 такі дефекти ведуть себе як донорні центри. Можливо, що наявність сірки сприяє утворенню таких же центрів. Незначне збільшення інтенсивності випромінювання в цій області спектра спостерігається і при термообробці кристалів в парах фосфору (рис. IV.4). Тут, напевно, має місце наступний процес. При високих температурах відбувається звільнення іонів цинку із

вузлів решітки. Наявність парів фосфору ускладнює їх вихід за межі кристала. Тому частина іонів цинку займає міжвузельне положення. В процесі легування домішки Cd або Mn також витісняють іони цинку із вузлів кристалічної решітки, що сприяє виникненню дефектів Zn_i . Таким чином, довгохвильову смугу випромінювання кристалів можна зв'язати з наявністю міжвузельних іонів цинку. Деякі відмінності в положеннях максимумів смуг, вірогідно, обумовлено тим, що в кожному конкретному випадку міжвузельні іони цинку мають різних «сусідів», тобто знаходяться в різних потенціальних полях.

ВИСНОВКИ

Точкові дефекти, які визначено при зміні спектрів поглинання та люмінесценції:

- Рівень з максимумом (1,64 – 1,70) еВ - однозарядні вакансії цинку;
- Рівень з максимумом (1,25 – 1,30) еВ - вакансії фосфору;
- Рівень (1,35 – 1,42) еВ міжвузельні іони цинку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. – М.: «Сов. радио», 1968. – 268 с.
2. Григорьева В. С., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В., Таштанова М., Яковенко А. А. Явление переноса в твердом и жидком ZnGeP_2 – Докл. АН СССР, 1974, 216, №2; с. 303-305.
3. Яковенко А.А. Получение и физические свойства соединения ZnGeP_2 – Канд. дис. . , Ленинград, 1977, - 219 с.
4. Григорьева В. С., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В., Яковенко А. А. Подвижности энергетический спектр дырок в монокристаллах ZnGeP_2 – Физ. и техн. полупров. , 1974, 8, №8, с. 1582-1585.
5. Рудь Ю. В., Масагутова Р. В., Вайполин А. А. Электрические свойства слоев ZnGeP_2 n-типа проводимости. Письма в ЖТФ, 1980, т. 6, с. 347-352.
6. Рудь Ю. В., Масагутова Р. В. Экспериментальное исследование процессов легирования ZnGeP_2 собственными дефектами. – Физ. и техн. полупр., 1980, т.14, в. 10, с. 2065-2066.
7. Шилейка А. Ю. Исследование зонной структуры полупроводников методами модуляционной спектроскопии. – Автореферат дис. д-ра физ-мат. наук, Вильнюс, -54 с.
8. Трегуб І. Г. Електронні переходи, формуючі край власного поглинання ZnGeP_2 – Укр. фіз. журн., 1980, т.25, №7, с. 1209-1212.
9. Горбант И. С., Горыня В. А., Луговой В. В., Тычина И. И. Особенности края собственного поглощения монокристаллов ZnGeP_2 и ZnSiP_2 – Физ. тверд. тела, 1974, т. 16, с. 1574-1576.
10. Аверкиева Г. К., Григорьева В. С., Мальцева И. А., Оудь Ю. В., Яковенко А. А. Рекомбинационные излучение в кристаллах p- ZnGeP_2 – В сб.: «Тройные полупроводники и их применение», «Штиинца», Кишинев, 1976, с. 31-34.